



(19)

(11) Publication number: **2001**

Generated Document.

**PATENT ABSTRACTS OF JAPAN**(21) Application number: **11365528**(51) Intl. Cl.: **H01M 6/18 H01M 10/36 H01M 10/40**(22) Application date: **22.12.99**

<p>(30) Priority:</p> <p>(43) Date of application publication: <b>06.07.01</b></p> <p>(84) Designated contracting states:</p>	<p>(71) Applicant: <b>KYOCERA CORP</b></p> <p>(72) Inventor: <b>KAMIMURA TOSHIHIK OSAKI MAKOTO MISHIMA HIROMITSU UMAGOME SHINJI HARA TORU KITAHARA NOBUYUKI HIGUCHI HISASHI</b></p> <p>(74) Representative:</p>
---	---

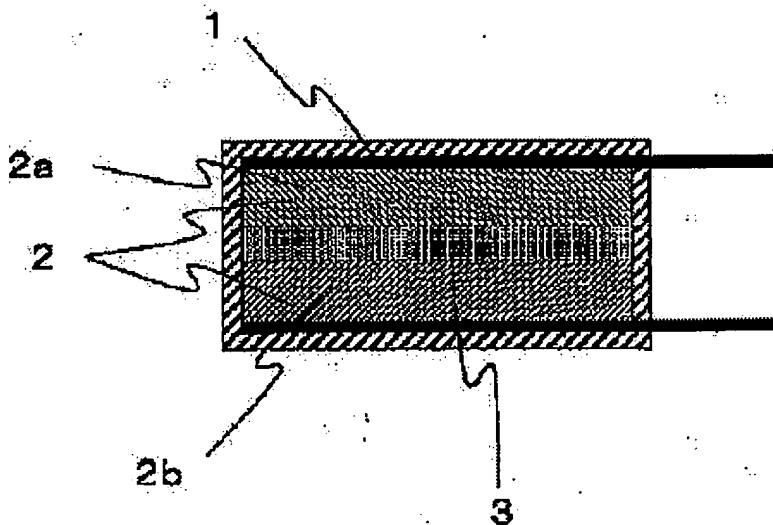
**(54) LITHIUM BATTERY**

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To solve the problem that poor bonding between an electrode and a solid electrolyte gives larger internal resistance to a battery, resulting in inferior charging/discharging characteristics.

**SOLUTION:** A lithium battery has a solid electrolyte arranged between a pair of positive and negative electrodes formed of, mainly, active material, wherein there is a compound with acrylic resin coupled siloxane bonds (Si-O) as main skeletons laid between an active material powder and a solid electrolyte powder.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-185165

(P2001-185165A)

(43) 公開日 平成13年7月6日 (2001.7.6)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト* (参考)
H 0 1 M 6/18		H 0 1 M 6/18	Z 5 H 0 2 4
10/36		10/36	A 5 H 0 2 9
10/38		10/38	
10/40		10/40	B
			Z
審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願平11-365528

(22) 出願日 平成11年12月22日 (1999. 12. 22)

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田鳥羽殿町6番地

(72) 発明者 上村 俊彦

京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京

セラ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 大崎 誠

京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京

セラ株式会社中央研究所内

(72) 発明者 三島 洋光

京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京

セラ株式会社中央研究所内

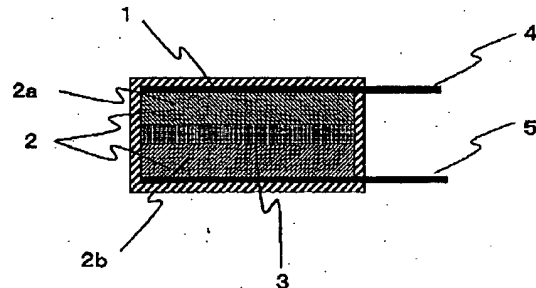
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム電池

(57) 【要約】

【課題】 電極と固体電解質の接合強度が弱くて電池としての内部抵抗が大きくなり、充放電特性が劣るという問題があった。

【解決手段】 主として活物質から成る正負一対の電極間に固体電解質を配設したリチウム電池であって、上記活物質粉末および固体電解質粉末の間にアクリル樹脂が結合したシロキサン結合 (S i - O) を主骨格とする化合物が介在していることを特徴とする。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 主として活物質から成る正負一對の電極間に固体電解質を配設したリチウム電池において、前記活物質粉末および固体電解質粉末の間にアクリル樹脂が結合したシロキサン結合(Si-O)を主骨格とする化合物が介在していることを特徴とするリチウム電池。

【請求項2】 前記アクリル樹脂が結合したシロキサン結合を主骨格とする化合物に、 $\text{RuO}_2$ もしくは $\text{Sb}_2\text{O}_3$ をドーブした $\text{SnO}_2$ 、または $\text{SnO}_2$ をドーブした $\text{In}_2\text{O}_3$ から選択される少なくとも一種以上を添加したことを特徴とする請求項1に記載のリチウム電池。

【請求項3】 前記アクリル樹脂が結合したシロキサン結合を主骨格とする化合物に炭素材料が結合していることを特徴とする請求項1に記載のリチウム電池

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウム電池に関する。

【0002】

【従来技術】 リチウムイオン電池は、高エネルギー密度である特性を活かし、携帯電話やノートパソコン等の電源として広く用いられている。

【0003】 これらリチウムイオン電池は、円筒型と角型があるが、いずれも正極と負極がセパレータを介して巻回された極群を電槽缶内に挿入し、有機電解液を注入して封口された構造となっている。この有機電解液は、プロピレンカーボネート(PC)、ジメチルエタン(DME)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチレンカーボネート(EC)などが単独もしくは混合されたものを溶媒として、これにリチウム塩として $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ などが溶解されたものである。

【0004】 近年、ビデオ撮影装置やノートパソコン、携帯電話などの携帯用情報端末機器に代表される各種電子応用機器の薄型かつ軽量小型化の要求に伴い、前述のような有機電解液に代えて、正負一對の電極間に高分子電解質と有機電解液を混合して配設したポリマー電解質電池が注目されている。

【0005】 しかし、これらリチウムイオン電池およびポリマー電池は、有機電解液を含むため、漏液や発煙等の問題を起す可能性がある。

【0006】 かかる問題を解決するために、電解質に無機系の固体電解質を用いたリチウム電池の開発が盛んに行われている。

【0007】 このような無機系の固体電解質を用いたリチウム電池では、硫化物系のガラスから成るリチウムイオン伝導性の無機固体電解質を用いたリチウム電池が上げられる。この無機固体電解質は、有機電解液に匹敵するリチウムイオン伝導度を有している。しかしながら、硫化物系のガラスは、反応性に富み、特に水分や空気と反応し易いという問題がある。

【0008】 これに対して、酸化物系の固体電解質の中では、ナトリウムイオン伝導性固体電解質(NASICON系材料)と同様の結晶構造を有するリチウムイオン伝導性結晶質固体電解質は、近年では、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ のリチウムイオン伝導率を有する固体電解質が提案されている。

【0009】 例えば、特開平5-299101号公報では、 $\text{Li}_{1+(4-n)x} \text{M}_x \text{Ti}_{2-x} (\text{PO}_4)_3$  (Mは1価または2価の陽イオン、Mが1価のとき $n=1$ 、Mが2価のとき $n=2$ 、 $x$ は0.1~0.5) で表わされる粒状電解質等を焼結させることにより、 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ のリチウムイオン伝導率を得ることができている。

【0010】 また、特開平10-97811号公報では、所定の組成比の $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ などを溶融して成形した後、熱処理によって $\text{Li}_{1+x} \text{Al}_x \text{Ti}_{2-y} \text{P}_{3-y} \text{O}_{12}$  ( $0 \leq x \leq 0.4$ 、 $0 < y \leq 0.6$ ) を析出させることにより、 $1.0 \times 10^{-3} \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ のリチウムイオン伝導度を有する固体電解質を提案している。

【0011】 また、特開平6-111831号公報では、 $\text{MnO}_2$ またはアルカリ金属とマンガンとの複合酸化物からなる正極と固体電解質とが一体形成されてなる固体電解質で、固体電解質が $\text{MnO}_2$ またはアルカリ金属とマンガンとの複合酸化物にリチウム化合物を反応させて正極の表面に $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 層を形成することにより、正極と固体電解質との界面の接触面積を大きくして、電池の内部抵抗を小さくし、充放電特性を向上させることを提案している。

【0012】 また、特開平8-138724号公報では、固体電解質層、もしくは正極活物質粉末と固体電解質粉末の混合物から成る正極と負極活物質粉末と固体電解質粉末の混合物から成る負極とによって固体電解質粉末を加圧成形して得られた固体電解質層を挟持した後、前記固体電解質の軟化点以上でガラス転移点以下の温度で加圧することにより、面接触になって粒界抵抗が小さくなる固体電解質層が得られることを提案している。

【0013】 また、特開平6-76828号公報では、高いイオン伝導性と、機械強度、高い加工性を併せ持ったリチウムイオン導電性固体電解質成形体を得るために、リチウムイオン導電性硫化物固体電解質と高分子弾性体を乾式混練する方法が提案されている。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】 従来、固体電解質を用いる電池の場合、電極と固体電解質の接合は、圧接のみで形成される場合が多く、電極と固体電解質の接触面積が小さくて接合強度が弱くなり、これらの界面における抵抗が大きくなって、電池としての内部抵抗が大きくなり、充放電特性が劣るという欠点があった。特に充放電電流が大きくなるに従い、電池の内部抵抗に起因する電

圧降下が大きくなり、電流密度が制限されるという問題があった。

【0015】また、結晶質の固体電解質は、イオン伝導経路に異方性を有しているものが多いため、固体電解質内の粒界抵抗が問題となる。従って、結晶質の固体電解質は、焼結体を用いることが多く、特開平5-299101号公報のリチウム電池は、この問題を改善する提案となっている。しかしながら、このイオン伝導経路の問題は、電極と固体電解質界面に関しても該当し、圧接のみによる接触では界面の抵抗が大きくなるという問題が残されている。

【0016】特開平6-111831号公報のリチウム電池は、電極と固体電解質の界面抵抗を改善する提案であるが、この方法は、 $MnO_2$ の形成をスパッタリングで行ったり、 $Li_2MnO_3$ の形成を前述の $MnO_2$ と $LiOH$ とを反応させるなどプロセスが煩雑であるという問題がある。

【0017】特開平8-138724号公報のリチウム電池は、固体電解質の軟化点以上でガラス転移点以下の温度で加圧成形するものであるが、この場合、固体電解質内の粒界が低減され、固体電解質としてのリチウムイオン伝導度は向上するものの、加熱処理の工程において、電極と固体電解質の界面に反応層を形成し、その反応層がリチウムイオン伝導を阻害するという問題がある。

【0018】さらに、これらの固体電解質を用いたリチウム電池は、前述の通り、無機粉末を加圧成形したり、加圧と加熱を同時に行なうなどして形成されている。したがって、得られるリチウム電池は、固く脆いという問題があった。この問題に対して、特開平6-76828号公報のリチウム電池では、リチウムイオン導電性硫化物固体電解質と高分子弾性体とを乾式混練して成形することにより、機械的強度と高い加工性を併せ持ったリチウムイオン導電性固体電解質成形体を得るというものである。ただし、この場合、リチウムイオン導電性固体電解質は、硫化リチウムを含むことに限定されているため、その作製工程においては大気雰囲気中での操作が困難であり、かつ溶剤にプロトン性溶媒を用いた場合、硫化物非晶質固体電解質が溶媒と反応して硫化水素を生じるため、リチウムイオン導電性固体電解質と高分子弾性体との混合は、乾式混練で行なわなければならないという問題があった。

【0019】本発明は、上述のような従来の問題点を鑑みてなされたものであり、電極と固体電解質の接合強度が弱くて電池としての内部抵抗が大きくなり、充放電特性が劣るという従来の問題点を解消した固体電解質電池を提供することともに、リチウム電池に可撓性を付与することを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】上記問題を達成するため

に、請求項1に係るリチウム電池では、主として活物質から成る正負一対の電極間に固体電解質を配設したリチウム電池において、前記活物質粉末および固体電解質粉末の間にアクリル樹脂が結合したシロキサン結合( $Si-O$ )を主骨格とする化合物が介在していることを特徴とする。

【0021】上記リチウム電池では、前記アクリル樹脂が結合したシロキサン結合を主骨格とする化合物に、 $RuO_2$ もしくは $Sb_2O_3$ をドーブした $SnO_2$ 、または $SnO_2$ をドーブした $In_2O_3$ から選択される少なくとも一種以上を添加することが望ましい。

【0022】上記リチウム電池では、前記アクリル樹脂が結合したシロキサン結合を主骨格とする化合物に炭素材料が結合していることが望ましい。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、請求項1に係るリチウム電池の実施形態について説明する。図1は、請求項1に係るリチウム電池の構成例を示す断面図である。図1において、1はパッケージ、2は一対の電極、2aは正極、2bは負極、3は固体電解質層、4は正極集電体、5は負極集電体である。

【0024】パッケージ1は、気密性を保持できれば材質には限定されず、例えばアルミニウム製ラミネート材、ニッケル、アルミニウムなどの金属、あるいはシュリンクケースなどを用いることができる。

【0025】正極集電体4または負極集電体5は、正極2aまたは負極2bの集電のために設けられ、例えばアルミニウム(Al)、ニッケル(Ni)、銅(Cu)などの金属箔を用いることができる。

【0026】電極2(2a、2b)の活物質は、例えばリチウムマンガ複合酸化物、二酸化マンガ、リチウムニッケル複合酸化物、リチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケルコバルト複合酸化物、リチウムバナジウム複合酸化物、リチウムチタン複合酸化物、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化バナジウム、酸化タングステンなどとそれらの誘動体が挙げられる。さらに固体電解質3を用いたリチウム電池では、セパレータや有機電解液を用いないために、充放電に伴う電極の膨張収縮を許容する制限がある。したがって、電極2(2a、2b)に用いる活物質としては、特に $Li_{1-x}Mn_{2-x}O_4$  ( $0 \leq x \leq 0.2$ )、 $LiMn_{2-y}Me_yO_4$  ( $Me=Ni, Cr, Cu, Zn, 0 < y \leq 0.6$ )、 $Li_4Ti_5O_{12}$ 、または $Li_4Mn_5O_{12}$ のいずれかが選択されることが望ましい。ここで、正極活物質と負極活物質には明確な区別はなく、2種類の化合物の充放電電位を比較して貴な電位を示すものを正極に、卑な電位を示すものを負極にそれぞれ用いて任意の電圧の電池を構成することができる。

【0027】この活物質粉末の間にアクリル樹脂が結合したシロキサン結合( $Si-O$ )を主骨格とする化合物

を介在させる。シロキサン結合を形成する化合物としては、シラン化合物が上げられる。シラン化合物では、テトラメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、テトラエトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ヘキシルトリメトキシシラン、ポリメトキシシロキサン、ポリエトキシシロキサン、ポリブトキシシロキサンなどが挙げられる。これらシラン化合物とアクリル樹脂を結合させる方法としては、アクリル系とシラン系をコールドブレンドし、加水分解させる方法が挙げられる。また、必要に応じてメタノール、エタノール、あるいはイソプロピルアルコール等の溶剤を混合し、加水分解と同時にこれら溶剤を蒸発させることもできる。アクリル樹脂との結合性からするとシラン化合物としては、ポリメトキシシロキサン、ポリエトキシシロキサン、ポリブトキシシロキサンが好ましい。

【0028】電極2と固体電解質3の接合は、圧着や反応層によるものではなく、活物質粉末の間に介在させるアクリル樹脂が結合したシロキサン結合を主骨格とする化合物によって形成する。このアクリル樹脂が結合したシロキサン結合は、熱処理によって形成されるものであると同時に、活物質粉末、固体電解質粉末および電極と固体電解質の結合を形成する。アクリル樹脂が結合したシロキサン結合を形成する場合、過度に温度を上昇させる必要もなく、電極2と固体電解質3の反応を抑えられ、またアクリル樹脂が結合したシロキサン結合を主骨格とする化合物も電極活物質との反応を抑えることができる。

【0029】また、電極活物質の間に介在するアクリル樹脂が結合したシロキサン結合を主骨格とする化合物は、リチウムイオン伝導性結晶化ガラスとも強固な結合を形成し、電極2と固体電解質3の接合を強固にすることができる。したがって、界面の接触面積が大きくなることにより、電池の内部抵抗を低減することができる。

【0030】固体電解質3としては、大別して硫化物系と酸化物系に分類される。硫化物系の固体電解質では室温でのリチウムイオン伝導度は、 $1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ と有機電解液に匹敵する特性を有しているが、吸湿性があるなどの問題がある。したがって、固体電解質3は、酸化物系を用いる方が望ましい。その中で、非晶質系の固体電解質は、リチウムイオン伝導度が室温で  $1 \times 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  程度であり、十分に特性を満たすことが難しい。それに対して、結晶質の固体電解質は、リチウムイオン伝導度が室温で  $1 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} \sim 1 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  程度である。したがって、用いる固体電解質3は、結晶質の固体電解質であることがより望ましく、特に、リチウム(Li)、チタン(Ti)、リン(P)および酸素(O)元素を含むリチウムイオン伝導

性を有する結晶質の固体電解質であることが望ましく、 $\text{Li}_{1+x}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (ここでMはAl、Sc、Y、La)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{0.5-3x}\text{R}_{0.5+x}\text{TiO}_3$  (ここでRはLa、Pr、Nd、Sm)、 $\text{Li}_{1+x+y}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$  (ここでMはAl、Ga、 $0 \leq x \leq 0.4$ 、 $0 < y \leq 0.6$ )、 $\text{Li}_{1+(4-n)}\text{M}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$  (Mは1価または2価の陽イオン)、などが挙げられる。

【0031】電極2(2a、2b)には、必要に応じて電子伝導助剤が添加される。電子伝導助剤としては、例えば、酸化物として $\text{SnO}_2$ や $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_{2-x}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{ReO}_3$ 、 $\text{MoO}_2$ 、 $\text{RuO}_2$ 、 $\text{VO}$ 、 $\text{WO}_2$ 等が挙げられる。安定した低抵抗率を得るためには、 $\text{RuO}_2$ もしくは $\text{Sb}_2\text{O}_3$ をドーパした $\text{SnO}_2$ 、または $\text{SnO}_2$ をドーパした $\text{In}_2\text{O}_3$ から選択される少なくとも一種以上を含むことが望ましい。また、電子伝導助剤としての添加量は、酸化物を用いる場合、活物質に対して10～50wt%であることが望ましい。電子伝導助剤がこれらの添加量よりも少ない場合、電子伝導性の付与が十分でなく、これらの添加量よりも多い場合、電子伝導は確保できるものの、電子伝導助剤が電極活物質間に介在し、リチウムイオンの伝導を阻害する可能性があり好ましくない。

【0032】また、アクリル樹脂が結合したシロキサン結合を主骨格とする化合物に炭素材料が結合している場合、上記の電子伝導助剤の添加は必要とせず、アクリル樹脂が結合したシロキサン結合を主骨格とする化合物に結合している炭素材料が電子伝導助剤となる。炭素材料としては、アセチレンブラック、カーボンブラック、ケッチェンブラックなどが挙げられる。また、炭素材料は、アクリル樹脂が結合したシラン化合物のOR基(R:メチル基、エチル基等)と置換することにより結合される。

【0033】電極2(2a、2b)および固体電解質3の作製方法としては以下の方法が挙げられる。正極、負極活物質粉末、固体電解質粉末と、必要であれば、電子伝導助剤粉末をあらかじめ混合してアクリル樹脂が結合したシラン化合物に分散させる。必要に応じて、イソプロピルアルコール等の溶剤を添加し、スラリー化するとともにスラリー粘度を調整する。このとき固体電解質粉末には電子伝導助剤粉末の混合は不要である。

【0034】また、アクリル樹脂が結合したシラン化合物を硬化させるためには硬化用触媒を用いることもできる。この硬化用触媒は、粉末を分散させる前に添加しても、粉末を分散させた後に添加してもよい。

【0035】かくして得られたスラリーは、ドクターブレード法もしくはロールコーター法などにより、正極集電体4もしくは負極集電体5上に塗布した後アクリル樹脂を結合させたシラン化合物を硬化させる。硬化条件は、硬化用触媒を用いた場合、常温から150℃ぐらい

が適切であり、硬化温度が高いほど保持時間が短くなるが、硬化温度、時間は特に制限されるものではない。また、硬化用触媒を用いない場合、150℃以上の温度で加熱することが望ましく、上限の温度はアクリル樹脂が分解反応を起す300℃程度である。

【0036】ここで、電極2には、必要に応じて固体電解質3と同一の組成である固体電解質を混合させてもよい。

【0037】また、正極2a、負極2b、固体電解質3の積層方法は、正極2a-固体電解質3-負極2bの順に積層した後に一括で加熱硬化させる方法、正極2a、負極2bを別々に成形、加熱硬化した後にいずれか一方の電極上に固体電解質3を成形した後にもう一方の電極を重ねた後に硬化させる方法などが挙げられる。さらに、加熱硬化時に加圧を行なうと粉体の充填率が向上するとともに、電極2-固体電解質3の接合がより強固になるため望ましい。

【0038】本発明が適用される固体電解質電池は、一次電池であっても二次電池であってもよい。電池形状は円筒型、角型、ボタン型、コイン型および扁平型などに限定されるものではない。

【0039】

【実施例1】水酸化リチウムと二酸化マンガンをLiとMnのモル比が1:1:1.9となるように混合し、この混合物を大気中の650℃で15時間加熱焼成することによってリチウムマンガ複合酸化物(Li<sub>1.1</sub>Mn<sub>1.9</sub>O<sub>4</sub>)を合成し、これを正極活物質とした。次に水酸化リチウムと二酸化マンガンをLiとMnのモル比が4:5となるように混合し、この混合物を大気中の600℃で15時間加熱焼成することによってリチウムマンガ複合酸化物(Li<sub>4</sub>Mn<sub>5</sub>O<sub>12</sub>)を合成し、これを負極活物質とした。

【0040】アクリル樹脂が結合したシロキサン化合物は、以下の手順で準備した。アクリル樹脂が結合したシロキサン化合物(シロキサン化合物濃度:約30wt%、アクリル樹脂濃度:約20wt%、溶剤:約50wt%)に対し、マレイン酸系の硬化用触媒を混合し、常温にて攪拌して混合液を作製した。この時、硬化用触媒の混合比は、アクリル樹脂が結合したシロキサン化合物100gに対して3gとした。また、混合液の安定化を図るために、常温にて12時間静置した。(以下これを調整混合液とする。)

前述の正極および負極活物質を電子伝導助剤であるRuO<sub>2</sub>と共に調整混合液にそれぞれ分散させてスラリーを作製した。このときの活物質粉末、RuO<sub>2</sub>、調整混合液の混合比は重量比で2:1:1とした。次いで、このスラリーをドクターブレード法でアルミ箔上に成形した後に、150℃30分の条件で加熱硬化させた。さらに、これを25mm×25mmのサイズに裁断し正極2a負極2bを得た。このときの厚みは正極2aおよび負

極2bとも75μmであった。

【0041】固体電解質3としては、主結晶相がLi<sub>1+x-y</sub>Al<sub>x</sub>Ti<sub>2-x</sub>Si<sub>y</sub>P<sub>3-y</sub>O<sub>12</sub>で表わされる結晶質の固体電解質を用いた。粉末状の固体電解質を調整混合液に分散させてスラリーを作製した。このスラリーを前述の正極2a上にドクターブレード法で成形し、次いで負極2bを塗布した固体電解質3上に重ね合わせ150℃30分の条件で加熱硬化させ、正極2a-固体電解質3-負極2bの積層体を作製した。このときの固体電解質3の厚みは30μmであった。

【0042】得られた積層体をパッケージ1のアルミ製ラミネートに装着した。アルミ製ラミネートは35mm×35mmのサイズに切断したものを2枚準備し、集電体を接合した積層体を挟んでアルミ製ラミネートの外周部を熱圧着することで、図1に示した35mm×35mmの角型リチウム電池を組み立てた。

【0043】[実施例2]正極活物質および負極活物質の合成方法は実施例1と同様に行なった。

【0044】アクリル樹脂が結合したシロキサン化合物には、炭素材料が結合したもの(シロキサン化合物濃度:約25wt%、アクリル樹脂濃度:約15wt%、アセチレンブラック濃度:約10wt%、溶剤:約50wt%)を用いた。

【0045】以下、調整混合液の作製、正極2a-固体電解質3-負極2bの作製方法は、実施例1と同様に行なった。ここで得られた電極の厚みは70μmであり、固体電解質の厚みは35μmであった。

【0046】角型リチウム電池の作製方法は実施例1と同様に行なった。

【0047】[比較例1]正極活物質および負極活物質の合成方法は実施例1と同様に行なった。

【0048】電極の形成は以下の手順で行った。先に得られた正極および負極活物質とカーボンブラックをポリフッ化ビニリデンを溶解させたN-メチル-2-ピロリドンに各々分散させてスラリーを調整した。このとき、電極活物質、カーボンブラックおよびポリフッ化ビニリデンの混合比は重量比で85:12:7とした。

【0049】得られたスラリーをドクターブレード法でアルミ箔上に塗付して、N-メチル-2-ピロリドンを除去することで正極および負極の電極を得た。得られた電極活物質の粉体充填率を更に向上させる目的でロール加圧し、さらに得られた電極シートを25mm×25mmのサイズに裁断して電極を得た。得られた電極の厚みは各々70μmであった。

【0050】固体電解質は、電極と同様に、ポリフッ化ビニリデンを溶解させたN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリーを調整した。このとき、固体電解質とポリフッ化ビニリデンの混合比は重量比で93:7とした。

【0051】得られたスラリーを先に得られた正極上に

塗付して、N-メチル-2-ピロリドンを除去することで正極-固体電解質の積層体を得た。さらに、この積層体の固体電解質側に、先に得られた負極を重ね、密着性を向上させる目的で、160℃の温度で加圧した。このときの加圧荷重は80MPaとした。また、固体電解質の厚みは27μmであった。

【0052】得られた積層体を用いて実施例1と同様にして角型のリチウム電池を組み立てた。

【0053】〔比較例2〕正極活物質および負極活物質の合成方法は、実施例と同様に、電極の形成は、比較例1と同様に行なった。このときの電極厚みは、各々65μmであった。

【0054】固体電解質は、 $\text{Li}_{1+x,y}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$ で表わせられる結晶質の厚み50μmのバルク体を用いた。この固体電解質バルク体を先に得られた電極で挟持し、正極-固体電解質-負極の積層体を作製した。

【0055】得られた積層体を用いて実施例1と同様にして角型のリチウム電池を組み立てた。

【0056】(評価)かくして得られた角型固体電解質電池を用いて、充放電装置により、充電条件として100μA/cm<sup>2</sup>、200μA/cm<sup>2</sup>、500μA/cm<sup>2</sup>の電流で前述の角型固体電解質電池に1.5Vまで充電を行い、電圧が1.5Vに到達した後、充電を停止して5分間保持し、その後0.5Vの電圧まで充電時と同じ電流で放電し、次に再度1.5Vまで充電し、この電圧に到達した後、充電を停止して5分間保持する充放電サイクル評価を行った。

【0057】その結果を表1に示す。なお、表中の数字は各放電電流に対する放電容量を示し、単位はmAhである。

【0058】

【表1】

	放電電流 [μA/cm <sup>2</sup> ]		
	100	200	500
実施例1	18.5	17.8	17.1
実施例2	18.3	17.5	16.8
比較例1	6.6	4.3	—
比較例2	16.2	15.3	14.4

【0059】また、実施例1、実施例2、比較例1、および比較例2で作製した正極-固体電解質-負極の積層体を用いて可撓性の評価を行なった。評価方法は、直径10mmの円柱状のガラス棒に巻き付け積層体の割れおよびクラックを確認した。その結果、固体電解質にバルク体を用いた比較例2以外は割れおよびクラックは、確認されなかった。

【0060】以上のことから、本発明のリチウム電池は、固体電解質バルク体を用いたリチウム電池と同等の充放電特性が得られるとともに、可撓性にも優れていることがわかる。特に放電電流が大きくなっても放電電流の低下が小さいことが顕著である。

【0061】これは、正極および負極活物質の間にシロキサン結合を主骨格とする化合物を介在させることにより、電極と固体電解質の接合を可能とし、さらに界面の抵抗が低減されたためと考えられる。さらに、本発明に寄れば、熱処理の過程においてシロキサン結合を形成するため、電極活物質との反応が起こりにくく、電極活物質本来の特性を保ちつつ電極活物質粉末の接合および電極と固体電解質の接合を行なっていると考えられる。また、シロキサン結合を主骨格とする化合物には、アクリル樹脂が結合されているために可撓性も備えることが可

能となる。

【0062】

【発明の効果】以上のように、本発明に係わる固体電解質電池によれば、電極を構成する活物質粉末および固体電解質粉末の間に、アクリル樹脂が結合したシロキサン結合(Si-O)を主骨格とする化合物を介在させることにより、電極と固体電解質の接合が強固になる。もって界面の接触面積が大きくなって電池の内部抵抗を低減することができ、充放電特性に優れたリチウム電池を得ることができる。

【0063】さらに、シロキサン結合にアクリル樹脂が結合していることから、可撓性を備えることが可能となり、フレキシビリティに優れたリチウム電池を得ることができる。

【0064】

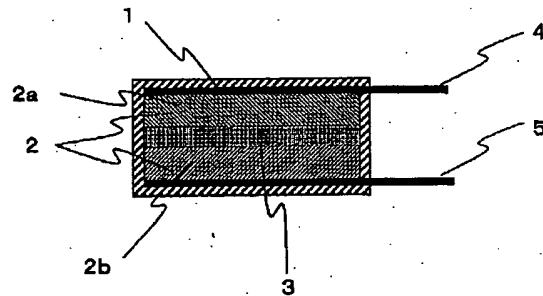
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係わるリチウム電池の一実施形態を示す断面図である。

【符号の説明】

1：パッケージ、2：一対の電極、2a：正極、2b：負極、3：固体電解質層、4：正極集電体、5：負極集電体

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 馬込 伸二  
京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京  
セラ株式会社中央研究所内  
(72)発明者 原 亨  
京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京  
セラ株式会社中央研究所内

(72)発明者 北原 暢之  
京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京  
セラ株式会社中央研究所内  
(72)発明者 樋口 永  
京都府相楽郡精華町光台3丁目5番地 京  
セラ株式会社中央研究所内

Fターム(参考) 5H024 AA02 AA03 CC04 DD09 EE09  
FF21  
5H029 AJ01 AK02 AK03 AL03 AM12  
BJ04 DJ04 DJ08 EJ05 EJ12